UEBER

CHELIDONIN, CHELERYTHRIN UND SANGUINARIN.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS DIESER ALKALOIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS UNIVERSITÄT ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

ALFRED HENSCHKE

AUS LEBUS.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1886.

UEBER

CHELIDONIN, CHELERYTHRIN UND SANGUINARIN.

EIN BEITRAG ZUR KENNTNISS DIESER ALKALOIDE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-ALEXANDERS UNIVERSITÄT ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

ALFRED HENSCHKE

AUS LEBUS.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1886.

Ueber Chelidonin, Chelerythrin, Sanguinarin.

Chelidonin.

Das Chelidonin wurde bereits im Jahre 1824 von Godefroy[1]) entdeckt, jedoch nur in so unreinem Zustande aus Kraut und Wurzel von Chelidonium majus isolirt, dass seine Existenz von Leo Meier[2]) überhaupt bestritten wurde.

Erst Probst[3]) und Polex[4]) gelang es in den Jahren 1838 und 39 diese Base rein darzustellen.

Die ersten genauen Untersuchungen des Alkaloides rühren von Will[5]) her, der demselben nach seinen Analysen die Formel $C_{40}H_{40}N_6O_6$ gab, ein Ausdruck, für welchen Gerhardt[6]) die Formel $C_{40}H_{19}N_3O_6$, Gmelin[7]) $C_{42}H_{19}N_3O_6$, Löwig[8]) $C_{40}H_{20}N_3O_6$ vorschlugen. Limpricht stellte dagegen für das Chelidonin die Formel $C_{19}H_{17}N_3O_3$ auf, welche mit

1) Journal de Pharmac. Decemb. 1824; im Auszuge im Magazin f. Pharm. IX. 274 und in Buchner's Repert. B. 21. Heft 3. S. 403.

2) Berlin. Jahrb. f. Pharm. 29. Jahrgang. 169.

3) Ann. d. Pharm. 29. 123.

4) Arch. d. Pharm. 16. 77.

5) Ann. d. Chem. u. Pharm. 35. 113.

6) Traité 4. p. 210.

7) Gmelin, Handb. d. org. Chem. IV. 1534.

8) Löwig, Lehrb. d. org. Verb. 1846.

den analytischen Resultaten am Besten in Einklang zu bringen sein sollte. Obschon in dem mir vorliegenden Limpricht'schen „Lehrbuch der organischen Chemie“ (1862) diese Formel mit einem Fragezeichen versehen ist, ging dieselbe doch in die meisten Lehr- und Handbücher über, und findet sich bis jetzt noch in denselben.

Erst in neuerer Zeit sprach Eykmann[1]) die Vermuthung aus, dass diese Formel, besonders was den Stickstoffgehalt anlangt, nicht richtig sei, sich stützend auf die Analogie mit den übrigen besser untersuchten Papaveraceen-Alkaloiden, und fand in der That diese Vermuthung später[2]) bestätigt.

Auch Eykmann's Untersuchungen indessen lassen die Wahl zwischen drei, bezüglich zwei Formeln für das Chelidonin, nämlich

I. $C_{19}H_{19}NO_6$
II. $C_{19}H_{17}NO_5$
III. $C_{20}H_{21}NO_6$

In Erwägung dieser Meinungsverschiedenheiten, und in Berücksichtigung der lückenhaften Kenntniss des Chelidonins überhaupt, trat ich, auf Anregung meines verehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, diesem Gegenstande näher, und beschloss nicht nur die Zusammensetzung des Chelidonins endgültig festzustellen, sondern überhaupt das noch wenig untersuchte Alkaloid einem näheren Studium zu unterziehen.

Will und auch Eykmann analysirten nur die Base selbst und bestimmten ferner den Platingehalt des Platindoppelsalzes derselben, ich habe dagegen nicht nur von der freien Base Analysen ausgeführt, sondern auch eine Reihe von Salzen derselben dargestellt und der Analyse unterworfen.

Was die für die vorliegende Arbeit nöthige Menge Chelidonins anbetrifft, so habe ich theils mit käuflichem Material, welches ich nochmals aus Alkohol umkrystallisirte, gearbeitet, theils habe ich dasselbe selbst dargestellt.

---

1) Abhandl. d. Tokio Daigaku. No 10. 1883. p. 30.
2) Abhandl. d. Tokio Daigaku 10. 1883. S. 35.

Das Chelidonin findet sich neben einem zweiten Alkaloid, dem Chelerythrin, auf welches erst im Laufe dieser Arbeit meine Aufmerksamkeit gelenkt wurde, in dem Schöllkraut (Chelidonium majus), am reichlichsten in der Wurzel, weniger im Kraut, und zwar ist der Gesammtgehalt an Alkaloiden nach Masing[1]) zur beginnenden Blüthezeit am Geringsten, um nach einigen Tagen wieder zu steigen.

Nach einer Vermuthung Weppens[2]) soll Chelidonin auch in der Wurzel von Sanguinaria canadensis enthalten sein, ohne dass Weppen jedoch diese Vermuthung näher begründet.

Bei der Darstellung des Chelidonins verfuhr ich in der von Probst[3]) angegebenen Weise. Die zerstampften Schöllkrautwurzeln wurden mit Schwefelsäure-haltigem Wasser ausgekocht, der geklärte Auszug mit Ammoniak übersättigt, und der entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und ausgepresst. Hierauf wurde derselbe in Schwefelsäure-haltigem Weingeist gelöst, der Weingeist nach Zusatz einer geringen Wassermenge abdestillirt, die Lösung von den harzartig ausgeschiedenen Stoffen abfiltrirt, und die Flüssigkeit wiederum mit Ammoniak gefällt.

Der so erzeugte Niederschlag ward nach dem Trocknen behufs weiterer Reinigung wiederholt mit Aether geschüttelt, welcher vorzugsweise das schon erwähnte Chelerythrin aufnimmt, alsdann in wenig Schwefelsäure-haltigem Wasser gelöst, und mit ungefähr dem doppelten Volumen rauchender Salzsäure versetzt.

Es fällt hierdurch zunächst schwer lösliches salzsaures Chelidonin nieder, welches alsdann mit Ammoniak zu zerlegen, nochmals in Schwefelsäure-haltigem Wasser zu lösen, dann von Neuem mit Ammoniak zu fällen und endlich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zu reinigen ist.

Ich erhielt auf diese Weise aus 34 Kilogramm frischer Wurzel circa 10 Gramm reines Chelidonin, entsprechend

---

1) Arch. d. Pharm. (3). 8. 224.
2) Arch. d. Pharm. (3). 2. 8.
3) Ann. d. Pharm. 29. 123.

0,29 %, eine Ausbeute, die allerdings sehr gering erscheint, die aber jedenfalls bei vollständiger Ausnützung des Rohmaterials, wie sie der Fabrikbetrieb zulässt, etwas gesteigert werden kann. Immerhin rechtfertigt die relativ geringe Ausbeute, im Verein mit der ziemlich mühsamen Darstellungsweise den hohen Preis des Alkaloides, der sonst mit dem leicht zu beschaffenden Rohstoffe bei grosser Ausbeute in keinem Verhältniss stehen würde.

Vielleicht erklärt sich hieraus auch die Behauptung Leo Meiers[1]); da derselbe mit nur kleinen Mengen arbeitete, und als Ausgangsmaterial das Kraut benutzte, welches, wie oben bemerkt, arm an Chelidonin ist, so konnte ihm die geringe Menge des Alkaloides wohl entgangen sein.

Aus ungefähr 30 Kilogramm frischen Krautes gelang es mir, eine nur unbedeutende Quantität Chelidonin zu isoliren.

Das in oben angegebener Weise, in chemischer Reinheit dargestellte Chelidonin bildet ziemlich grosse, einen Durchmesser von 3 Millimeter, und mehr erreichende, farblose, glasglänzende Tafeln, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Amylalkohol, Aether und Chloroform sind.

Herr Professor Dr. Luedecke hatte die Güte die Krystalle des Chelidonins zu messen, und theilte mir darüber Folgendes mit:

„Das Chelidonin bildet monokline Krystalle, vom Axenverhältniss a : b : c = 0,9817 : 1 : 1,1718. $\beta = 86^0\ 29'$; und den Flächen c = oP, a = ∞P∞, S = ∞P, p = +P, x = $\frac{7}{5}$P$\frac{7}{5}$.

Die Krystalle sind tafelig nach oP, und seitlich durch ∞P begrenzt; P und $\frac{7}{5}$P$\frac{7}{5}$ treten sehr zurück. Auf a und c liegen die Maxima der Auslöschungen den Symmetrieverhältnissen des monoklinen Systems entsprechend.

Durch c sieht man im Konoscop den Austritt einer optischen Axe: wahrscheinlich ist ∞P∞ Ebene der optischen Axen.“ —

---

1) Berl. Jahrb. f. Pharm. 29. Jahrgang. 169.

Concentrirte Salzsäure scheidet das Chelidonin aus seinen Lösungen als Hydrochlorat ab.

Die Lösungen des Alkaloides schmecken stark bitter, sind jedoch nach den Versuchen von Reuling[1]) und Probst[2]) nicht giftig, vielmehr wird die toxische Wirkung des Schöllkrautes durch das Chelerythrin bedingt.

Die Angabe Reuling's[3]), dass das Chelidonin mit den Wasserdämpfen flüchtig sei, fand ich nicht bestätigt. Reuling hat seinen Angaben nach zu urtheilen, überhaupt kein reines Chelidonin vor sich gehabt, sondern jedenfalls ein mit Chelerythrin und anderen Stoffen verunreinigtes Präparat, immerhin würde diesen Umstand eine zweite irrthümliche Angabe Reulings noch nicht erklären, dass nämlich Platinlösung mit Chelidonin keinen Niederschlag liefere[4]). Gegen Reagentien verhält sich Chelidonin folgendermassen:

Seine Lösungen werden durch Gerbsäure weiss gefällt; essigsaures Chelidonin liefert in wässriger Lösung durch Jodtinktur einen kermesfarbigen, durch Kaliumchromat einen gelben, durch Bleiessig einen weissen Niederschlag. Alkalien scheiden das Chelidonin aus den Lösungen seiner Salze als weissen, käsigen, allmälig körnig werdenden Niederschlag ab; auch Thierkohle schlägt die Base aus ihren Lösungen nieder.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Alkaloid zunächst mit schwach gelber, dann bräunlicher, dann kirschrother und endlich dunkelvioletter Farbe auf. Ist der Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit grün, bei 150° olivgrün und nach dem Erkalten mit Salpetersäure dunkelbraun.[5]) Concentrirte Salpetersäure löst die Base mit intensiver Gelbfärbung.

Vertheilt man Chelidonin in Zuckerlösung, und giebt concentrirte Schwefelsäure dazu, so entsteht eine rothviolette Färbung.[6])

---

1) Annal. d .Pharm. 29. 131.
2) Annal. d. Pharm. 29. 123.
3) Annal. d. Pharm. 29. 131.
4) Ebendaselbst.
5) Dragendorff, Russ. Ztg. Pharm. 2. S. 458. Jahresb. d. Chemie. 1864. 728.
6) Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2]. S. 460.

Ausser diesen, schon durch die Versuche von Probst, Eykmann und Anderen bekannten Reaktionen, die ich nur bestätigen kann, führte ich noch die mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumdichromat aus. Das Chelidonin löst sich dabei anfänglich mit hell-blaugrüner Färbung, die bald schön dunkelgrün, endlich olivgrün erscheint.

Auch bezüglich des Verhaltens gegen das Froehde'sche Reagens prüfte ich das Alkaloid. Das Chelidonin wird durch dieses Reagens zuerst mit gelber Farbe gelöst, doch geht letztere schnell in eine schön grüne über. Allmälig wird diese Färbung mehr blaugrün, ein Stadium, bei dem sie völlig gleich erscheint, der mit dem nämlichen Reagens beim Sanguinarin erzeugten; schliesslich erscheint die Farbe olivgrün.

Eisenchlorid giebt mit Chelidonin keine Farbenreaktion.

Ueber das Verhalten des Chelerythrins und des Sanguinarins gegen allgemeine und specielle Alkaloidreagentien werde ich näher bei der Besprechung dieser Alkaloide berichten.

Wie weit die Reaktionsfähigkeit des Chelidonins gegen die hauptsächlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien geht, erhellt aus folgender Zusammenstellung:

Lösung 1 : 1000
(mittelst Salzsäure in Lösung gebracht).

1. Wismuthjodidjodkalium.	starke rothe Fällung.
2. Quecksilberjodidjodkalium.	weisse Fällung.
3. Phosphomolybdänsäure.	stark weisse Fällung.
4. Gerbsäure.	weisse Trübung.
5. Jodjodkalium.	stark gelbe Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid.	starke, weisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure.	starke, weisse Trübung.

Lösung 1 : 10000.

1. Wismuthjodidjodkalium.	gelbe Trübung.
2. Quecksilberjodidjodkalium.	schwache, weisse Trübung.
3. Phosphomolybdänsäure.	weisse Trübung.
4. Gerbsäure.	keine Reaktion.
5. Jodjodkalium.	gelbe Trübung.

6. Kaliumkadmiumjodid.	deutliche weisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure.	kaum wahrnehmbare Trübung.

Lösung 1 : 100000.

1. Wismuthjodidjodkalium.	gelbe Trübung.
2. Quecksilberjodidjodkalium.	kaum wahrnehmb., weisse Trübung.
3. Phosphomolybdänsäure.	keine Reaktion.
4. Gerbsäure.	—
5. Jodjodkalium.	gelbe Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid.	keine Reaktion.
7. Phosphowolframsäure.	keine Reaktion.

Den Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Chelidonins fand ich in Uebereinstimmung mit Eykmann bei 135° (uncorrig.),[1]) jedoch weichen meine Resultate bezüglich des Wassergehaltes von denen Eykmann's ab, und stimmen eher mit denjenigen Will's überein.

Nach Eykmann verliert das Chelidonin bei 100° nur 0,2—0,7 % Wasser; letzteres soll nur sehr schwierig abgegeben werden, selbst bei Temperaturen, die über dem Schmelzpunkt des Alkaloids liegen. Ich kann dieser Ansicht nicht beipflichten, und glaube, dass bei diesen Temperaturen mit der Abspaltung von Wasser schon eine tiefer greifende Zersetzung Hand in Hand geht, worauf nicht nur die hierbei auftretende, intensive Bräunung, sondern auch ein, wenn schon schwacher, so doch deutlich wahrnehmbarer Geruch hinweist.

Nach meinen zahlreichen Bestimmungen des Wassergehaltes verlor das Chelidonin bei 100° durchschnittlich 3,60 %, bei 110° 3,80 %, bei 120—125° 4,80 %.

Die Hauptmenge des Krystallwassers entweicht also schon bei 100°.

I. 0,3736 Chelidonin verloren beim Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht 0,0136 = 3,64 % Wasser.

II. 0,6946 Substanz verloren, in gleicher Weise getrocknet 0,0248 = 3,57 % Wasser.

III. 0,9496 der Base gaben bei gleicher Behandlung 0,0342 Wasser ab, = 3,60 %.

---

1) Nach Will 130°.

IV. 0,2246 Substanz verloren bei 100° 0,0082 = 3,65% Wasser.

V. 0,3468 Chelidonin verloren bei 100° 0,0125 = 3,64%, dieselben verloren beim weiteren Trocknen bei 110° noch 0,0007 Wasser, zusammen = 3,80%.

VI. 0,5807 Substanz verloren bei 110° 0,022 = 3,78% Wasser; dieselben gaben bei 125° noch 0,0059 Wasser ab, zusammen 4,80%.

VII. 0,4456 Substanz verloren bei 100° 0,0161 = 3,61% Wasser; dieselben 0,4456 verloren bei 110° 0,0008 Wasser = 3,79%, und weiter bei 125° getrocknet noch 0,0046, zusammen 4,83%.

VIII. 0,2722 Chelidonin verloren bei 100° 0,01 Wasser = 3,66%.

Nach Eykmann giebt das bei 100—105° getrocknete Chelidonin wie oben schon bemerkt 0,2—0,7% Wasser ab, bei 125° 3—4,4%; nach Will verliert es bei 100° im Mittel 4,89%.

Die Elementaranalyse des bei 120—125° getrockneten Chelidonins lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,2872 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale 0,7139 CO_2 = 67,79% C, und 0,144 H_2O = 5,57% H.

II. 0,2176 der Substanz ergaben in gleicher Weise 0,5412 CO_2 = 67,83% C, und 0,1083 H_2O = 5,53% H.

III. 0,2813 Substanz gaben 0,6988 CO_2 = 67,75% C, und 0,1386 H_2O = 5,47% H.

IV. 0,3108 der Substanz lieferten 0,7736 CO_2 = 67,88% C, und 0,1513 H_2O = 5,41% H.

V. 0,3464 Substanz ergaben 0,8602 CO_2 = 67,71% C, und 0,169 H_2O = 5,42% H.

VI. 0,4163 der Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,1142 Platin = 0,0161 Stickstoff = 3,86% N.

VII. 0,4891 Substanz ergaben in gleicher Weise 0,1327 Platin = 0,0188 Stickstoff = 3,84% N.

Nach vorstehenden Daten würde sich die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ berechnen:

	Gefunden:						
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C.	67,79%	67,83.	67,75.	67,88.	67,71%	—	—
H.	5,57%	5,53.	5,47.	5,41.	5,42%	—	—
N.	—	—	—	—	—	3,86%	3,84%

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$.

C. 67,98%.
H. 5,38%.
N. 3,96%.

Eykmann fand im Mittel

Kohlenstoff 63,36%,
Wasserstoff 5,68%,
Stickstoff 4,09%

berechnet auf lufttrockene Substanz; und führen nach ihm diese Werthe zu den Formeln:

$C_{19}H_{19}NO_6$,
$C_{38}H_{40}N_2O_{12}$,
$C_{20}H_{21}NO_6$,

welche verlangen:

C_{19}	63,84 %	C_{38}	63,86 %	C_{20}	64,70 %
H_{19}	5,32 %	H_{10}	5,62 %	H_{21}	5,66 %
N	3,92 %	N_2	3,92 %	N	3,77 %
O_6	26,92 %	O_{12}	26,60 %	O_6	25,87 %

Die oben angeführten Werthe meiner Analysen stimmen sehr gut mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ überein, und zwar kommt darnach dem krystallisirten, lufttrockenen Chelidonin die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$ zu.

gefunden:	berechnet für $C_{20}HN_{19}O_5 + H_2O$
H_2O 4,80 %	4,85 %.

Die Richtigkeit dieser Formel dürfte um so wahrscheinlicher sein, als auch die Analyse der Salze des Alkaloides gut übereinstimmende Werthe lieferte.

Salzsaures Chelidonin.

$C_{20}H_{19}NO_5 . HCl$.

Zur Darstellung des salzsauren Chelidonins löste ich Chelidonin in möglichst wenig Salzsäure-haltigem, heissem Wasser auf.

Beim Erkalten schieden sich feine Krystalle von Chelidoninhydrochlorat aus, welche ich aus heissem Wasser umkrystallisirte.

Das salzsaure Chelidonin bildet feine, farblose Krystalle, die sich aus den Lösungen in zarten Krystallkrusten ausscheiden.

Es ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol; diese Lösungen reagiren sauer, das Gleiche gilt auch von den Lösungen der übrigen Salze des Chelidonins.

Das Chelidoninhydrochlorat enthält kein Krystallwasser, die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1299 Substanz verloren bei mehrstündigem Trocknen bei 100° nicht an Gewicht, und gaben 0,0462 AgCl = 0,01143 Cl = 9,03 % HCl.
II. 0,2309 der Substanz lieferten 0,0838 AgCl = 0,0207 Cl = 9,22 % HCl.

II. 0,4170 des salzsauren Chelidonins lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale
0,9398 CO_2 = 61,46% C, und
0,1971 H_2O = 5,25% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.
HCl	9,03%	9,22%	—
C	—	—	61,46%
H	—	—	5,25%

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5$. HCl.

HCl	9,37%
C	61,61%
H	5,13%

Aus vorstehenden Daten würde sich somit für das salzsaure Chelidonin, in Einklang mit den Analysen der freien Base, die Formel: $C_{20}H_{19}NO_5HCl$ ergeben.

Salpetersaures Chelidonin.

$C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$.

Das salpetersaure Chelidonin wird erhalten beim Lösen des Chelidonins in ganz verdünnter heisser Salpetersäure. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Nitrat in ziemlich grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen aus. Die Krystalle sind in Wasser schwer löslich und enthalten kein Krystallwasser.

Die Elementaranalyse ergab folgende prozentische Zusammensetzung bezüglich des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes.

I. 0,2928 des Nitrates gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale 0,6186 CO_2 = 57,61% C, und 0,1300 H_2O = 4,93%.

II. 0,1483 des Salzes gaben 0,3148 CO_2 = 57,89% C, und 0,0614 H_2O = 4,60% H.

III. 0,386 Substanz lieferten 0,8151 CO_2 = 57,59% C, und 0,1701 H_2O = 4,89% H.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C.	57,61%	57,89%	57,59%
H.	4,93%	4,60%	4,89%

Berechnet auf: $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$.

C.	57,69%
H.	4,80%.

Diese Daten führen somit zu der Formel $C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HNO_3$, und würden auch hier die Resultate mit den für die freie Base gefundenen gut übereinstimmen.

Schwefelsaures Chelidonin.

$$C_{20}H_{19}NO_5H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Das schwefelsaure Chelidonin erhält man durch Eintragen von Chelidonin in sehr verdünnte Schwefelsäure, worin sich das Alkaloid leicht sofort auflöst.

Dampft man die Lösung zur Trockene ein, und löst den Rückstand in heissem, absolutem Alkohol, so scheidet sich bei längerem Stehen der Lösung das Sulfat in Krystallen aus, die indessen nicht sehr beständig sind, vielmehr beim Liegen an warmer oder feuchter Luft zu einer gummiartigen Masse zusammenfliessen.

Die Krystalle enthalten Krystallwasser.

I. 0,1729 derselben verloren beim Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht 0,0133 = 7,69% H_2O.

II. 0,1132 des Sulfates verloren bei 100° 0,0084 = 7,42% H_2O.

III. 0,2988 der Substanz verloren bei 100° 0,0222 = 7,42% H_2O, und gaben 0,1424 $BaSO_4$ = 0,0598 H_2SO_4 = 20,01% H_2SO_4.

IV. 0,341 des schwefelsauren Salzes lieferten 0,1626 $BaSO_4$ = 0,0683 H_2SO_4 = 20,02% H_2SO_4.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
H_2O	7,69%	7,42%	7,42%	—
H_2SO_4	—	—	20,01%	20,02%

Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5H_2SO_4 + 2H_2O$.

H_2O	7,39%
H_2SO_4	20,12%.

Auch diese Zahlen würden mit der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ für das Chelidonin ganz gut übereinstimmen, und zwar liegt hier in dem Sulfat das saure Salz der Base vor.

Chelidonin Platinchlorid

$$(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot HCl)_2 PtCl_4 + 2H_2O$$
$$(Pt = 194{,}5).$$

Zur Bestimmung der Molekulargrösse des Chelidonins verwendete ich das Platin- und das Golddoppelsalz dieser Base.

Man erhält ersteres durch Fällen der salzsauren Lösung

des Chelidonins mittelst Platinchlorid als einen flockigen, gelben Niederschlag, der allmälig zwar dichtere, aber durchaus nicht krystallinische Beschaffenheit annimmt.

Versuche, das Platindoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallinisch zu erhalten, schlugen fehl.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,1464 der lufttrockenen Substanz verloren beim Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht 0,0061 Wasser = 4,16%.

II. 0,1944 des Doppelsalzes verloren unter gleicher Bedingung 0,0079 = 4,06% H_2O.

Gefunden:

	I.	II.
H_2O	4,16%	4,06%.

Berechnet für $(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)_2 Pt Cl_4 + 2H_2O$.

H_2O 3,10%.

Der Wassergehalt ist demnach für obige Formel etwas hoch gefunden, doch kann das hier, wo ein amorphes Pulver vorliegt, nicht sehr in's Gewicht fallen. —

I. 0,1147 des bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Platindoppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale

0,1801 CO_2 = 42,82%, C, und
0,0418 H_2O = 4,04% H.

II. 0,1322 der in gleicher Weise getrockneten Substanz gaben 0,2084 CO_2 = 42,92% C, und 0,0478 H_2O = 4,04% H; das im Schiffchen zurückbleibende Platin betrug 0,0231 = 17,47%.

III. 0,1348 der Substanz, direct im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht, hinterliessen 0,0236 metallisches Platin = 17,50%.

IV. 0,254 derselben Substanz lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0437 Platin, entsprechend 0,0061 Stickstoff = 2,40% N.

V. 0,465 Substanz ergaben in gleicher Weise behandelt 0,0811 Platin = 0,012 Stickstoff = 2,57% N.

Gefunden:

		II	III.	IV.	V.
C.	42,82%	42,92%	—	—	—
H.	4,04%	4,04%	—	—	—
N.	—	—	—	2,40%	2,57%
Pt.	—	17,47%	17,50%	—	—

Berechnet für: $(C_{20}H_{19}NO_5 . HCl)_2 PtCl_4$.

C	43,03%
H.	3,60%
N.	2,42%
Pt.	17,45%.

Chelidonin Goldchlorid.

$C_{20}H_{19}NO_5HCl \,.\, AuCl_3$.

Dieses Doppelsalz eignet sich vorzüglich zur Bestimmung der Molekulargrösse des Chelidonins, da es leicht in Krystallen zu erhalten ist, und somit mehr Garantie für die Reinheit der Verbindung bietet, als dies beim Platindoppelsalz der Fall ist.

Ich erhielt das Chelidonin-Goldchlorid durch Fällen der salzsauren Lösung der Base mit überschüssiger Goldchloridlösung, wodurch das Doppelsalz als flockiger, orangerother Niederschlag abgeschieden wird, der sich nach dem Auswaschen und Pressen zwischen Fliesspapier in heissem Alkohol löst, und aus dieser Lösung in dunkelpurpurrothen, glänzenden, meist zu Büscheln gruppirten Nädelchen auskrystallisirt.

Die Krystalle enthalten kein Krystallwasser, und erwiesen sich bei der Analyse in folgender Weise zusammengesetzt:

I. 0,1875 des Golddoppelsalzes hinterliessen beim directen Glühen im Tiegel bis zum constanten Gewicht 0,0529 Gold = 28,21%.

II. 0,2706 der Substanz ergaben bei der Elementaranalyse 0,3406 CO_2 = 34,32% C, und 0,0733 H_2O = 3,00% H.

III. 0,3177 des Doppelsalzes gaben bei der Verbrennung 0,4018 CO_2 = 34,49% C, und 0,0867 H_2O = 3,03% H.

IV. 0,2388 Substanz ergaben 0,1968 AgCl, entsprechend 0,0486 Chlor = 20,35% Cl.

	Gefunden:			
	I.	II.	III.	IV.
C.	—	34,32%	34,49%	—
H.	—	3,00%	3,03%	—
Cl.	—	—	—	20,35%
Au.	28,21%	—	—	—

Berechnet für: $C_{20}H_{19}NO_5 \,.\, HCl\, AuCl_3$.

C.	34,64%
H.	2,88%
Cl.	20,49%
Au.	28,39%.

Ueberblicken wir nunmehr die bisher gefundenen Resultate, so stimmen dieselben zweifellos mit der aufgestellten Formel gut überein, und dürfte hiernach das Cheli-

donin als eine einsäurige Base anzusprechen sein, der die Formel

$$C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$$

zu zuertheilen ist.

Einwirkung von Jodaethyl auf Chelidonin.

Um die Frage zu entscheiden, ob in dem Chelidonin eine primäre, secundäre oder tertiäre Base vorliegt, wurde ein Quantum des bei 100—110° getrockneten Chelidonins mit farblosem, überschüssigem Jodaethyl in ein starkwandiges Glasrohr eingeschmolzen, und einige Stunden auf ungefähr 130° erhitzt.

Nach dem Erkalten und Oeffnen des Rohres wurde das überschüssige Jodaethyl im Wasserbade abdestillirt, und der Röhreninhalt in heissem Alkohol gelöst.

Aus dieser alkoholischen Lösung wird die neue Verbindung am geeignetsten in Krystallen abgeschieden, wenn die Flüssigkeit mit ungefähr dem gleichen Volumen Aether vorsichtig geschichtet, und dann längere Zeit bei Seite gestellt wird. Auf diese Weise scheiden sich an der Berührungszone der beiden Flüssigkeiten bei längerem Stehen zarte, schwach gelb gefärbte, zu Büscheln gruppirte Nadeln aus.

Die Krystalle enthielten, nachdem sie lufttrocken gemacht waren, kein Krystallwasser.

Dieselben sind in Alkohol ziemlich leicht, in Aether und Wasser schwer löslich. Zur Charakterisirung dieser Verbindung hielt ich eine Jodbestimmung für ausreichend.

I. 0,5234 der Substanz gaben 0,2433 AgJ = 0,1302J = 24,87% J.
II. 0,2452 Substanz lieferten 0,1118 AgJ = 0,06047 J = 24,63% J.

Gefunden:

I.	II.
J. 24,87%	24,63%.

Berechnet für: $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$.

J. 24,94%.

Der neuen Verbindung kommt somit die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$ zu, und dürfte dieselbe wohl als Chelidoninaethyljodid aufzufassen sein, da Kalilauge, entsprechend dem Verhalten der Tetraalkylammoniumjodide, auf dieselbe ohne Einwirkung ist.

Chelidoninaethylchlorid.

Durch Umsetzung mittelst Chlorsilber erhält man leicht aus dem Chelidoninaethyljodid die entsprechende Chlorverbindung, das Chelidoninaethylchlorid.

Ich löste zur Darstellung desselben Chelidoninaethyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit bis zur beginnenden Trübung mit Wasser, und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Ueberschuss hinzu.

Schon beim kräftigen Durchschütteln, ohne Anwendung von Wärme geht die Umsetzung im Sinne nachstehender Gleichung vor sich:

$$C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5J + AgCl = C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5Cl + AgJ.$$

Das Jodsilber wurde abfiltrirt, mit heissem Wasser gut ausgewaschen, und das Filtrat im Wasserbade eingeengt. Es schieden sich beim Erkalten kleine, farblose Krystalle aus.

Dieselben erwiesen sich als wasserfrei.

0,2811 der lufttrockenen Krystalle verloren bei 100 nicht an Gewicht und lieferten 0,0949 Chlorsilber = 0,0234 Chlor = 8,32% Cl.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5Cl$
Cl. 8,32%.	8,51%

Das Platin- und Golddoppelsalz des Chelidoninaethylchlorids wurde durch Fällen der Lösung desselben mit Platin, respective Goldchlorid im Ueberschuss erhalten.

Erstere Verbindung stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein hellgelbes, letztere ein gelbrothes, amorphes Pulver dar. Bei beiden fand ich kein geeignetes Lösungsmittel, welches diese Doppelsalze in Krystallen abscheiden liess.

Beide Verbindungen erwiesen sich als wasserfrei, und hielt ich zu ihrer Kennzeichnung eine Platin, respective Goldbestimmung für ausreichend.

0,2875 des Platindoppelsalzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0477 Platin = 16,59%.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_{20}H_{19}NO_5 \cdot C_2H_5Cl)_2PtCl_4$
Pt. 16,59%	16,60%

I. 0,1567 des Golddoppelsalzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0427 Au = 27,25%.

II. 0,2382 der Substanz ergaben in derselben Weise behandelt 0,065 Au = 27,28%.

	Gefunden:	
	I.	II.
Au	27,25%	27,28%.

Berechnet auf: $C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5Cl \,.\, AuCl_3$.

Au 27,28%.

Es war nunmehr die Aufgabe, aus dem Chelidoninaethyljodid durch Einwirkung von Silberoxyd die Ammoniumbase zu isoliren.

Zu diesem Behufe löste ich ein Quantum des Chelidoninaethyljodids in Alkohol, fügte Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzu, und setzte, nach dem Erwärmen im Wasserbade, dieser Lösung portionsweise frisch gefälltes Silberoxyd zu, bis in einer abfiltrirten Probe eine Jodreaktion nicht mehr bemerkbar war.

Das Silberoxyd reagirt anscheinend im Sinne folgender Gleichung auf das Chelidoninaethyljodid:

$$2(C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5J) + Ag_2O + H_2O = 2(C_{20}H_{19}NO_5C_2H_5 \,.\, OH) + 2AgJ.$$

Aus dem Reaktionsprodukte versuchte ich, nachdem es von dem Jodsilber und dem überschüssigen Silberoxyd abfiltrirt war, die eventuell gebildete Ammoniumbase zu isoliren.

Leider sind jedoch die Ammoniumbasen der Alkaloide, mit Ausnahme einer verhältnissmässig geringen Anzahl, nur schwer oder gar nicht aus ihren Lösungen in Krystallen abzuscheiden; auch hier gelang dies nicht, trotz verschiedentlich angewandter Lösungsmittel (Alkohol, Chloroform).

Auch die Schichtung dieser Lösungen mit anderen Flüssigkeiten (Aether, Petroläther) erwies sich für die Abscheidung des Chelidoninaethylhydroxydes ohne Erfolg.

Ein Versuch, das Chelidoninaethylhydroxyd in derselben Weise abzuscheiden, wie es Polstorff[1]) bei dem Methylmorfinhydroxyd erreichte, nämlich aus dem Sulfat der Base durch Umsetzung mit Baryumhydroxyd, schlug ebenfalls fehl, so dass ich mich begnügen musste, durch aber-

1) Archiv d. Pharm. XIV. Heft 6. S. 427.

malige Einwirkung von Jodaethyl die Base ihrer Natur nach zu kennzeichnen.

Ich schloss deshalb die alkoholische Lösung derselben mit Jodaethyl in ein Glasrohr, schmolz letzteres zu, und erhitzte im Wasserbade einige Stunden.

Schon beim Erkalten des Rohres schieden sich an den Wandungen desselben Krystalle aus, die sich als Chelidoninaethyljodid erwiesen. Da die Krystalle stark gelb gefärbt erschienen, krystallisirte ich sie nochmals (durch Lösen in Alkohol und Schichten dieser Lösung mit Aether) um, und erhielt die Verbindung so in gewünschter Reinheit, und zwar in der gleichen Form, wie das Reaktionsprodukt zwischen Chelidonin und Jodaethyl, das Chelidoninaethyljodid.

Bei einer Jodbestimmung gaben 0,2718 der Substanz 0,1238 AgJ. = 0,0669 J = 24,61%.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{20}H_{19}NO_5 . C_2H_5J$
J. 24,61%.	24,94%.

Obschon es nicht gelungen ist, die Aethylammoniumbase des Chelidonins als solche zu isoliren, so scheint doch das Verhalten des erhaltenen Produktes gegen Jodaethyl, ebenso wie das Verhalten des Reaktionsproduktes des Chelidonins und Jodaethyls, des Chelidoninaethyljodids gegen Kalilauge, mit Bestimmtheit darauf hinzuweisen, dass das Chelidonin eine tertiäre Base ist.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Von Interesse schien es ferner zu sein, die Spaltungsprodukte zu studiren, in welche das Chelidonin durch Oxydationsmittel, insbesondere durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zerlegt wird.

Um das Chelidonin in möglichst feiner Vertheilung zu erhalten, löste ich ein Quantum desselben in verdünnter Schwefelsäure, fügte der Lösung viel Wasser zu, und setzte dann Kaliumhydroxyd im Ueberschuss hinzu.

Die Flüssigkeit wurde nun zum Kochen erhitzt, und zu derselben portionsweise eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat so lange gegeben, bis eine dauernde

Rothfärbung eingetreten war. Bis zum Eintritt dieser Färbung war ungefähr die achtfache Menge an Kaliumpermanganat erforderlich.

Da sich sogleich beim Anfange dieser Operation ein deutlicher Methylamingeruch bemerkbar machte, so wurden die entweichenden Gase in verdünnte Salzsäure geleitet, um später durch ihr Verhalten gegen Platinchlorid näher gekennzeichnet zu werden.

Die Flüssigkeit selbst wurde von dem ausgeschiedenen Mangandioxydhydrat abfiltrirt, letzteres wiederholt mit heissem Wasser ausgewaschen, und die vereinigten Lösungen mit Schwefelsäure genau neutralisirt. Die hierbei auftretende beträchtliche Entwicklung von Kohlensäureanhydrid (gekennzeichnet durch das Verhalten gegen Barytwasser) zeigte, dass diese Verbindung in reichlicher Menge bei der Oxydation des Chelidonins gebildet worden war.

Die Lösung dampfte ich nunmehr zur Trockne ein, durchfeuchtete den Rückstand mit Schwefelsäure, und schüttelte ihn wiederholt mit Aether aus, welcher reichliche Mengen einer krystallisirbaren Substanz löste.

Weder an Alkohol noch an Chloroform gab alsdann der Oxydationsrückstand, nachdem er durch Aether erschöpft war, noch etwas ab.

Die nach dem Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Calciumsulfat-Lösung als Oxalsäure, die zwar in Aether wenig löslich ist, hier jedoch, beim anhaltenden Ausschütteln mit grösseren Mengen dieses Lösungsmittels, vollständig in die ätherische Lösung hineingegangen war. Der in Aether unlösliche Theil des Oxydationsrückstandes enthielt keine Oxalsäure mehr.

Zur weiteren Charakterisirung dieser Säure diente die Bestimmung des Silbergehaltes ihres Silbersalzes, und die Bestimmung des Kalkgehaltes ihres Kalksalzes.

Von ersterem gaben 0,218 in Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 0,3485 $AgCl = 0,1545$ Ag $= 70,87\%$.

Gefunden:	Berechnet auf $C_2O_4Ag_2$:
Ag 70,87%	71,05%.

Von dem Calciumsalze hinterliessen 0,2988 beim Glühen 0,1138 CaO = 38,08% CaO.

Gefunden:	Berechnet für $C_2CaO_4 + H_2O$
CaO 38,08%	38,35%

Um die bei der Oxydation sich bildenden flüchtigen Verbindungen näher zu bestimmen, wurde die salzsaure Flüssigkeit, in welche dieselben, wie oben bemerkt, aufgefangen worden, mit Platinchlorid in Ueberschuss versetzt, die Lösung zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit Aether-Weingeist aufgenommen, wobei reichliche Mengen eines Platinsalzes ungelöst zurückblieben.

Zur weiteren Reinigung löste ich letzteres nochmals in Salzsäure-haltigem Wasser, und überliess diese Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die sich hierbei zuerst ausscheidenden Krystalle erwiesen sich als Ammoniumplatinchlorid, wie nicht nur ihr Aeusseres zeigte, sondern wie auch aus einer Platinbestimmung des Salzes hervorging:

Es gaben 0,6892 der Substanz 0,3028 Platin = 43,93%.

Gefunden:	Berechnet für: $(NH_4Cl)_2PtCl_4$.
Pt 43,93%	43,93%

Aus der von dem Platinsalmiak abgegossenen Mutterlauge schieden sich bei längerem Stehen weitere Krystalle aus, die sich durch die Form schon als Methylaminplatinchlorid erkennen liessen.

Auch im Oxydationsrückstande wurde, nach dem Behandeln desselben mit Kalkmilch, in gleicher Weise Ammoniak und Methylamin constatirt.

Das Chelidonin zerfällt also bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Kohlensäure, Oxalsäure, Methylamin und Ammoniak, und zwar tritt, wie ich in Folgendem gleich beweisen will, das Ammoniak erst als secundäres Spaltungsprodukt des Methylamins auf.

Es zeigt das Chelidonin also hier ein dem Morfin gleiches Verhalten, mit welcher Base es in chemischer Beziehung überhaupt gewisse Aehnlichkeit zeigt, und möchte ich hier noch eines Versuches erwähnen, der mich zwar nicht zum Ziele geführt, den ich aber, sobald ich wieder im Besitze von grösseren Mengen Chelidonin bin, wieder aufnehmen will.

Wie E. von Gerichten und Hugo Schrötter gezeigt haben,[1]) liefert Morfin bei der Destillation mit Zinkstaub neben Pyrrhol, Aminbasen, Ammoniak, Pyridin, Chinolin (?) als Hauptprodukte Phenanthren, (3—4% vom angewandten Morfin) und eine Base, in der die betreffenden Chemiker Phenanthrenchinolin (0,5%) vermuthen.

Ich führte den Versuch einer Zinkstaubdestillation, die für die Constitutions-Frage vieler Alkaloide von hoher Bedeutung sein dürfte, mit einer kleinen Quantität (ca. 3 g) Chelidonin aus, erhielt jedoch eine so verschwindend kleine Menge an Theer und Platindoppelsalzen, (von den in Salzsäure geleiteten gasförmigen Produkten herrührend) dass ich von dieser Untersuchung, die jedenfalls grosse Quantitäten an Material beansprucht, vorläufig Abstand nahm.

Oxydation des Chelidonins durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Obschon anzunehmen war, dass die Oxydation des Chelidonins in saurer Lösung mittelst Kaliumpermanganat eine noch weitgehendere sein würde, als sie es schon bei der in alkalischer Lösung erfolgenden ist, führte ich diese Operation dennoch aus, hauptsächlich um zu constatiren, in welcher Form der Stickstoff hierbei austritt, da es immerhin auffallend schien, dass bei der oben beschriebenen Oxydationsweise der Stickstoff, der im Molekül nur in einem Atom vorhanden, in zwei verschiedenen Formen aus der Verbindung abgespalten wird.

Zur Ausführung des Versuches löste ich eine kleine Menge (ungefähr 2 g) Chelidonin in verdünnter Schwefelsäure, fügte der Lösung in einem geräumigen Kolben eine grössere Menge Wasser zu, erhitzte zum Kochen, und setzte nun in kleinen Portionen eine concentrirte Kaliumpermanganatlösung hinzu, bis eine dauernde Rothfärbung eingetreten.

Sofort bei Zusatz der Chamaeleonlösung trat eine starke Kohlensäureentwicklung auf.

Die bei der Oxydation schliesslich erhaltene Lösung

---

[1]) Annal. d. Chem. 210. 396.

wurde mit kohlensaurem Kalium genau neutralisirt und zur Trockne eingedämpft. Den Rückstand durchfeuchtete ich mit Schwefelsäure, und schüttelte ihn in der oben angegebenen Weise mit Aether aus.

Bei dem Verdunsten des Letzteren blieben nur einige schwache Krystallnadeln zurück, die sich als Oxalsäure erwiesen, doch war die Menge derselben hier verschwindend klein gegen die in alkalischer Lösung gebildete.

Es war hier also, wie vorauszusehen, die Oxydation noch weiter gegangen, als bei der in alkalischer Flüssigkeit, und hatte auch die Oxalsäure noch in Mitleidenschaft gezogen.

Den Oxydationsrückstand unterwarf ich nach Zusatz von Kalkmilch der Destillation, fing die Dämpfe in verdünnter Salzsäure auf, und dampfte die salzsaure Flüssigkeit nach Zusatz von Platinchlorid zur Trockne ein. Das überschüssige Platinchlorid wurde mit Aether-Alkohol weggenommen und das zurückbleibende Platinsalz nochmals in salzsäurehaltigem Wasser gelöst.

Es schied sich aus dieser Lösung beim Verdunsten derselben reines Methylaminplatinchlorid aus, wie sich sofort aus dem charakteristischen Aeusseren der Krystalle erkennen liess.

Octaëder von Platinsalmiak waren unter denselben nicht vorhanden.

Es erhellt aus diesem Verhalten, dass das Ammoniak bei der Oxydation des Chelidonins in alkalischer Lösung erst secundär auftritt, da ich bei der Oxydation in saurer Lösung nur Methylamin nachzuweisen vermochte.

Ich überzeugte mich durch einen vergleichenden Versuch von der Richtigkeit dieses Umstandes; und zwar lieferte ein Quantum bromwasserstoffsaures Methylamin, in der oben beschriebenen Weise mit Kaliumpermanganat in alkalischer Flüssigkeit oxydirt, reinen Platinsalmiak.

Eine Platinbestimmung des (schon an seiner Form sich als solches kennzeichnenden) Ammoniumplatinchlorids ergab 43,83%.

Es hinterliessen 0,2555 des Doppelsalzes beim Glühen 0,112 Platin = 43,83%.

Gefunden:	Berechnet für: $(NH_4Cl)_2PtCl_4$
43,83%	43,93%.

Auch bei dem Glühen des Chelidonins mit Natronkalk im Schnabelrohr bildet sich sowohl Ammoniak als auch Methylamin, wie ich durch besondere Versuche feststellte.

Oxydation des Chelidonins durch Salpetersäure.

Bei der durch Salpetersäure bewirkten Oxydation des Chelidonins wurden von gut charakterisirten Produkten ebenfalls nur Oxalsäure, Methylamin und Kohlenstoffdioxyd erhalten, daneben resultirte jedoch ein harzartiger, rother Körper, (vielleicht eine Nitroverbindung) der sich indessen nicht näher kennzeichnen liess. Mit Kalium-, respektive Natriumhydroxyd lieferte letzterer eine prächtig-karminrothe Lösung.

Die Oxydation wurde in der Weise bewirkt, dass das Alkaloid in starke Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) eingetragen, wobei sogleich lebhafte Kohlensäureentwicklung auftrat, diese Lösung hierauf längere Zeit gekocht, und schliesslich im Wasserbade eingedampft wurde. Der harzartige, gelbrothe Rückstand löste sich in Alkohol klar auf, Wasser entzog ihm reichliche Mengen Oxalsäure.

Beim Behandeln des wässrigen Auszuges mit Kalkmilch resultirte nur Methylamin.

Da bei vorstehend angeführten Oxydationen die Einwirkung der Agentien auf das Alkaloid eine sehr weitgehende war, so versuchte ich Ferricyankalium, als ein schwächeres Oxydationsmittel, auf Chelidonin in alkalischer Flüssigkeit einwirken zu lassen; und zwar unternahm ich diesen Versuch hauptsächlich im Hinblick auf die Untersuchungen Polstorffs[1]) über die Oxydationsprodukte des Morfins, eine Base, die, wie ich schon oben andeutete, in mancher Beziehung eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chelidonin zeigt.

Ferricyankalium wirkt jedoch auf Chelidonin nicht ein, weder in der Kälte noch beim Kochen.

---

1) Arch. d. Pharm. 3. 17. 401. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 1880. 86.

Brom, welches bei einer grossen Anzahl von Alkaloiden Substitutionsprodukte liefert, wirkt auf Chelidonin nicht ein.

Bei der Lösung von circa 1 g der Base in Chloroform rief schon ein Tropfen eine Lösung von Brom in Chloroform eine dauernde Gelbfärbung hervor, auch machte sich hierbei nicht die geringste Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar.

Auch Schwefelwasserstoff, welcher allerdings mit nur verhältnissmässig wenigen Pflanzenbasen Verbindungen eingeht, reagirt auf Chelidonin nicht.

Aus einer alkoholischen, mit Schwefelammonium versetzten, Lösung des Alkaloids schied sich dasselbe wieder unverändert aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Chelidonin.

Von Bedeutung für die Kennzeichnung der chemischen Natur des Chelidonins musste auch die Frage sein, ob in dieser Base durch Säureradikale vertretbare Hydroxylgruppen existiren, wie letzteres bei einer Reihe von anderen Alkaloiden festgestellt ist.

Zu diesem Zwecke liess ich auf das bei 110—120° getrocknete Chelidonin Essigsäureanhydrid im Ueberschuss einwirken, und zwar durch Kochen am Rückflusskühler, etwa eine Stunde lang.

Es resultirt auf diese Weise eine braunrothe, klare Lösung, die nach dem Eindampfen im Wasserbade bis zur völligen Vertreibung des überschüssigen Essigsäureanhydrids eine firnissartige Masse zurücklässt. Als das geeignetste Lösungsmittel für diesen Rückstand, behufs Gewinnung von Krystallen, erwies sich Methylalkohol. Aus der Lösung in letzterem schieden sich bei längerem Stehen kleine, glänzende, stark gefärbte Krystalle aus, welche noch einer zweimaligen Umkrystallisation bedurften, um farblos und zur Analyse geeignet zu resultiren.

Der Schmelzpunkt der neuen Verbindung liegt bei 150° (uncorrig.).

Die Krystalle erwiesen sich als wasserfrei, und ergab

die Elementaranalyse folgende Prozentzahlen für Kohlenstoff und Wasserstoff:

I. 0,3932 der Substanz lieferten 1,0004 CO_2 = 69,38% C, und 0,1907 H_2O = 5,38% H.

II. 0, 2116 Substanz gaben 0,5424 CO_2 = 69,78% C, und 0,1028 H_2O = 5,40% H.

Diese Werthe stimmen für eine Verbindung, welche durch Eintritt einer Acetylgruppe in das Molekül des Chelidonins unter gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden zu sein scheint.

	Gefunden	
	I.	II.
C.	69,38%	69,78%
H.	5,38%	5,40%

Berechnet für: $C_{20}H_{16}(C_2H_3O)NO_4$.

C. 70,00%

H. 5,04%.

Die Acetylbestimmungen lieferten allerdings keine befriedigenden Resultate, da bei dem Verseifen der Substanz mit überschüssiger, alkoholischer Zehntel-Normalkalilauge, und Rücktitration des überschüssigen Alkalis mit Zehntel-Normalsalzsäure, bei mehreren Versuchen zu wenig Alkali zur Verseifung gebraucht wurde. Die direkten Acetylbestimmungen sind jedoch gerade bei acetylirten Pflanzenbasen nicht immer von wünschenswerther Schärfe, so dass die erzielten negativen Resultate an sich noch nicht gegen obige Annahme sprechen würden.

Ein Monoacetylchelidonin ($C_{20}H_{18}[C_2H_3O]NO_5$) würde beanspruchen:

C. 66,83%

H. 5,31%; ein Diacetylchelidonin ($C_{20}H_{17}[C_2H_3O]_2NO_5$) verlangt

C. 65,90%

H. 5,26%; ein Triacetylchelidonin endlich ($C_{20}H_{16}[C_2H_3O]_3NO_5$).

C. 65,13%

H. 5,21%.

Ausser dem oben angeführten Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt spricht aber die Analyse des Platindoppelsalzes der neuen Verbindung, sowie das Verhalten des Chelido-

nins gegen Benzoylchlorid für die Annahme der Formel $C_{20}H_{16}(C_2H_3O)NO_4$.

Das Platindoppelsalz erhielt ich durch Fällen der alkoholischen Lösung der Verbindung mit überschüssigem Platinchlorid als flockigen, gelben Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° sich in folgender Weise zusammengesetzt zeigte:

0,2178 des Doppelsalzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale 0,3634 CO_2 = 45,51% C, und 0,0692 H_2O = 3,53% H; im Schiffchen hinterblieben 0,0363 Platin = 16,68% Pt.

	Gefunden:
C	45,51%
H	3,53%
Pt	16,68%.

Berechnet für: $(C_{20}H_{16}[C_2H_3O]NO_4 . HCl)_2PtCl_4$.

C	45,36%
H	3,42%
Pt	16,71%.

Bei Anwendung von Acetylchlorid an Stelle des Essigsäureanhydrids bildet sich in grosser Menge Chelidoninhydrochlorat, welches sich nur schwierig von dem gleichzeitig gebildeten acetylirten Produkt trennen lässt.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Chelidonin.

Da die Benzoylderivate im Kohlenstoffgehalte erheblicher differiren als dies bei den verschiedenen acetylirten Verbindungen der Fall ist, und man hier schon aus der Elementaranalyse den Schluss auf die Anzahl der eingetretenen Säureradikale ziehen kann, so liess ich nunmehr auf das (vorher bei 110—120° getrocknete) Chelidonin-Benzoylchlorid einwirken, und zwar in ähnlicher Weise, wie ich es bei Anwendung des Essigsäureanhydrids beschrieben.

Das entwässerte Alkaloid wurde mit überschüssigem Benzoylchlorid in einem Kölbchen mit langem, die Stelle des Rückflusskühlers vertretendem Steigerohr ungefähr eine Stunde lang mässig erwärmt.

Das Chelidonin löst sich hierbei zu einer klaren, tiefbraunrothen Flüssigkeit, welche nach dem Verjagen des überschüssigen Benzoylchlorids im Wasserbade eine ähnliche

firnissartige Masse zurückliess, wie ich bei der Acetylirung des Alkaloides erhielt.

Dieser Rückstand löste sich ausserordentlich leicht in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (Alkohol, Aether, Chloroform, Methylalkohol, Benzol), und blieb beim Verdunsten dieser Lösungsmittel, mit Ausnahme des Benzols und Methylalkohols, stets als harzartige, klebrige Masse zurück.

Aus den Lösungen in Benzol und Methylalkohol schieden sich zwar Krystalle aus, die aber nicht von der übrigen harzartigen Substanz zu trennen waren, und sich später auch als Benzoësäure erwiesen.

Ligroïn entzog der harzartigen Masse beträchtliche Mengen Benzoësäure (charakterisirt durch den Schmelzpunkt, 120°, und durch das Verhalten gegen neutrale Eisenoxydsalzlösung), und es blieb ein Körper zurück, der in salzsäurehaltigem Weingeist gelöst mit Platinchlorid einen dichten, gelben Niederchlag lieferte. Dieser dürfte als das Platindoppelsalz eines salzsauren Monobenzoylanhydrochelidonins anzusprechen sein, denn er ergab nach dem Trocknen bei 100° folgende Analysenwerthe:

I. 0,1634 Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0250 Platin = 15,30% Pt.

II. 0,1872 der Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale 0,3467 CO_2 = 50,51% C, und 0,0609 H_2O = 3,62% H; im Schiffchen hinterblieben 0,0281 Pt = 15,01% Pt.

	Gefunden:	
	I.	II.
C	—	50,51%
H	—	3,62%
Pt	15,30%	15,01%

Berechnet für: $(C_{20}H_{16}[C_7H_5O]NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$

C.	50,33%
H.	3,41%
Pt.	15,10%.

Ein Monobenzoylchelidoninplatinchlorid würde beanspruchen:

$[C_{20}H_{15}(C_7H_5O)NO_5 \cdot HCl)_2PtCl_4$

C.	48,96%
H.	3,62%
Pt.	14,69%

ein Dibenzoylchelidoninplatinchlorid dagegen:

$[C_{20}H_{17}(C_7H_5O)_2NO_5HCl]_2PtCl_4$

C. 57,16%
H. 4,06%
Pt. 13,63%.

Aus beiden Versuchen, sowohl dem mit Essigsäureanhydrid, als auch dem mit Benzoylchlorid, scheint hervorzugehen, dass im Chelidonin ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom in Gestalt einer Hydroxylgruppe gebunden sind.

Es würde das Chelidonin, da der Eintritt von Säureradikalen in dasselbe mit einer gleichzeitigen Abspaltung von Wasser verbunden ist, ein dem Aconitin und dem Pseudoaconitin ähnliches Verhalten zeigen.

Vorstehende Untersuchungen über das Verhalten des Chelidonins gegen Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid sollen eine Wiederholung erfahren, sobald ich im Besitze neuer Mengen des mühsam zu erlangenden Chelidonins bin.

Chelerythrin.

Das Chelerythrin findet sich neben Chelidonin in Kraut und Wurzel von Chelidonium majus, und wurde aus dieser Pflanze zuerst von Probst[1]) und Polex[2]) in den Jahren 1838 und 1839, und zwar unabhängig von einander, entdeckt.

Probst isolirte dasselbe später[3]) auch aus der Wurzel von Glaucium luteum.

Probst nannte die neue Pflanzenbase Chelerythrin, Polex dagegen hat ihr den Namen Pyrrhopin beigelegt.

Bereits im Jahre 1828 war aber von Dana[4]) ein Alkaloid aus der Wurzel von Sanguinaria canadensis (einer in Nordamerika einheimischen und dort als Arzneimittel sehr geschätzten Papaveracee) abgeschieden worden, dem derselbe den Namen Sanguinarin gegeben, und welches

1) Annal. d. Pharm. 29. 123.
2) Arch. d. Pharmac. 16. 77. Pharm. Central-Blatt 1838. 923.
3) Ann. d. Pharm. 31. 250.
4) Magazin f. Pharm. 1828. 23. 125.

nun nach den Untersuchungen von Probst,[1]) Schiel[2]) und Wayne[3]) mit dem Chelerythrin identisch erklärt wurde.

Da auch bei diesem Alkaloide die Angaben bezüglich der Formel desselben abweichende sind, so schien es mir nicht unwichtig, die bis jetzt gebräuchliche Formel mit den von mir gefundenen Werthen zu vergleichen, auch schien es mir geboten, über die von oben genannten Chemikern behauptete Identität beider Basen noch genauere Untersuchungen anzustellen, bezüglich mehr Material für oder gegen dieselbe herbeizuschaffen.

Soweit ich die diesbezügliche Litteratur kenne, liegen von dem Chelerythrin, d. h. dem im Schöllkraute neben Chelidonin vorkommenden Alkaloide nur Analysen von Schiel[4]) vor.

Schiel stellte nach seinen Untersuchungen für das Chelerythrin die Formel $C_{38}H_{16}NO_8$ auf, ein Ausdruck, für welchen Gorup Besanez[5]) $C_{38}H_{15}NO_8$, Löwig[6]) $C_{37}H_{16}NO_8$, Gerhardt[7]) $C_{36}H_{17}NO_8$ und Limpricht[8]) $C_{19}H_{17}NO_4$ schreiben.

Was das Vorkommen des Chelerythrins, für welches sich in einigen Werken auch die Bezeichnung Chelin findet, anlangt, so findet sich dasselbe, wie ich bereits erwähnte, neben Chelidonin in Kraut und Wurzel von Chelidonium majus, ebenso soll es nach Probst[9]) auch in der Wurzel (nicht im Kraute) von Glaucium luteum (Chelidonium Glaucium), einer in Deutschland verhältnissmässig seltenen Papaveracee, neben Glaucopicrin vorkommen.

Letztere Angabe habe ich aus Mangel an Rohmaterial nicht auf ihre Richtigkeit prüfen können.

Bei nachfolgenden Untersuchungen operirte ich mit Material, welches ich selbst aus Kraut und Wurzel von

---

1) Ann. d. Pharm. 31. 250.
2) Journal f. pract. Chem. 67. 61.
3) Vierteljahresschrift f. pract. Chem. 6. 254.
4) Journal f. pract. Chem. 67. 61.
5) Handwörterbuch d. Chemie.
6) Lehrbuch d. organ. Verbindung. 1846.
7) Traité. 4. p. 211.
8) Lehrb. d. organ. Chem. S. 1197.
9) Ann. d. Pharmac. 31. 250.

Chelidonium majus neben Chelidonin in gleich näher zu erörternder Weise isolirt hatte. Das Chelerythrin des Handels wird, wie mir die betreffenden Firmen mittheilten, nur aus Sanguinaria-Wurzel gewonnen. Ich komme hierauf später zurück.

Ein aus Glaucium luteum dargestelltes Chelerythrin, welches ich gern noch zum Vergleich herangezogen hätte, stand mir, aus oben erwähnten Gründen, leider nicht zur Verfügung.

Bei der Darstellung des Chelerythrins aus dem Schöllkraut befolgte ich das von Probst angegebene Verfahren.

Der ätherische Auszug der Rohalkaloide aus der Schöllkrautwurzel[1]) wurde verdunstet, wobei eine klebrige Masse zurückbleibt, die neben Chelerythrin grössere oder geringere Mengen von Chelidonin enthält.

Diese Masse wird mit möglicht wenig salzsäurehaltigem Wasser aufgenommen, die Lösung nach dem Filtriren mit Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag wiederum mit einer geringen Menge Salzsäure gelöst, und diese Operation so oft wiederholt, als noch Chelidonin beim jedesmaligen Lösen des Niederschlages in Salzsäure zurückbleibt.

Die wiederum mit Ammoniak frei gemachte Base wird nach dem Trocknen in Aether gelöst.

Aus dieser Lösung krystallisirt das Alkaloid beim Verdunsten des Aethers in kleinen glänzenden Sternchen oder Warzen, die beim Trocknen undurchsichtig werden.

Das Chelerythrin stellt alsdann ein weisses Pulver dar, das sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Amylalkohol löst. Diese Lösungen fluoresziren blau, und färben sich mit geringen Mengen von Säuren tief orangeroth, unter Bildung der entsprechenden Salze.

Durch Alkalien und Ammoniak wird das Chelerythrin aus seinen Lösungen weiss, käsig gefällt; essigsaures Chelerythrin wird durch Quecksilberchlorid und Silbernitrat gelbweiss, durch Goldchlorid gelbroth, durch Kaliumchromat gelb, durch Jodtinktur kermesfarbig gefällt.

---

1) Vergl. Darstellung des Chelidonins.

Salpetersäure färbt das Alkaloid tiefroth, Schwefelsäure löst es mit mehr gelbrother Farbe.

Ausser diesen bereits bekannten, von Polex und Probst ausgeführten Identitäts-Reaktionen, welche nicht gerade charakteristisch sind für das Chelerythrin, da sie auch zum grössten Theil für das Sanguinarin gelten, führte ich noch Reaktionen mit dem Erdmann'schen und mit dem Froehde'schen Reagenz aus.

Gerade nach dem charakteristischen Verhalten, welches Chelerythrin und Sanguinarin gegen das letztere Reagenz zeigen, erscheint die Identität dieser beiden Alkaloide mehr als zweifelhaft.

Mit dem Erdmann'schen Reagenz in Berührung gebracht, färbt sich das Chelerythrin zuerst rothgelb, dann schmutziggrün, eine Grünfärbung, die jedoch nur von kurzer Dauer ist. Endfärbuug: schmutziggelb.

Bei Anwendung des Froehde'schen Reagenzes färbt sich das Alkaloid anfangs gelbgrün, dann schön grün, (diese Färbung nur kurze Zeit anhaltend) schliesslich schmutziggrün.

Das Chelerythrin ist ein starkes Gift, und es bedingt die toxischen Wirkungen des Schöllkrautes, Probst[1]) hat von ihm zuerst angegeben, dass es giftig wirke.

Schiel fand für das bei 105° getrocknete Chelerythrin folgende Analysenwerthe:

C. 70,34 %,
H. 5,21 %,
N. 5,07 %,

und berechnet hieraus, und aus dem Molekulargewicht des Platindoppelsalzes (341,74) die Formel $C_{38}H_{16}NO_5$, welche verlangt:

C. 70,80 %,
H. 4,97 %,
N. 4,35 %.

Leider stand mir von dem reinen Chelerythrin nur sehr wenig zur Verfügung, da erstens die Ausbeute eine ausserordentlich geringe ist, und dann durch die sorgfältige

[1]) Annal. d. Pharm. 29. 120.

Reinigung, der das Alkaloid unterworfen werden muss, stets viel Material verloren geht.

Ich musste mich daher, nachdem ich mit der freien Base die vorher angeführten Reactionen ausgeführt hatte, auf die Darstellung und Analyse des Platindoppelsalzes beschränken, um aus diesem zugleich die Molekulargrösse der Verbindung zu ermitteln.

Chelerythrin-Platinchlorid.

Die salzsaure Lösung des Chelerythrins wurde mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt, und hierdurch das Chelerythrin-Platinchlorid als orangerother, flockiger Niederschlag gefällt, welcher nach dem Auswaschen und Trocknen sich folgendermassen zusammengesetzt zeigte:

Das lufttrockene Doppelsalz verlor bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet einmal 4,00%, ein zweites Mal 3,89% Wasser. Es verloren:

I. 0,1964 der Substanz 0,0078 = 4,00%.
II. 0,2167 derselben 0,0084 = 3,89%.

Von dem bei 100° getrockneten Doppelsalz erhielt ich bei der Elementaranalyse folgende Daten:

1. 0,1638 der Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2583 CO_2 = 43,00% C, und 0,0548 H_2O = 3,71% H.
II. 0,2816 derselben Substanz lieferten 0,4438 CO_2 = 42,98% C, und 0,0932 H_2O = 3,67% H. Im Schiffchen hinterblieben 0,0521 Platin = 18,50% Pt.
III. 0,1741 des Doppelsalzes hinterliessen beim directen Glühen im Tiegel bis zum constanten Gewicht 0,0319 Pt = 18,32%.

Diese Werthe stimmen mit denen der Schiel'schen Analysen gut überein, bezüglich mit den für das Platindoppelsalz der Schiel-Limpricht'schen Formel sich berechnenden.

	Gefunden:		
	I.	II	III.
C	43,00%	42,98%	—
H	3,71%	3,67%	—
Pt	—	18,50%	18,32%.

Berechnet für: $(C_{19}H_{17}NO_4HCl)_2PtCl_4$.
C. 43,20%,
H. 3,41%,
Pt. 18,42%,

und käme der lufttrockenen Verbindung dann die Formel:

$(C_{19}H_{17}NO_4\,HCl)_2\,PtCl_4 + 2H_2O$ zu.

Gefunden:

I.	II
H_2O 4,00%	3,89%

Berechnet auf: $(C_{19}H_{17}NO_4\,HCl)_2\,PtCl_4 + 2H_2O$. H_2O 3,59%.

Das vorliegende analytische Material ist zu gering, um aus demselben schon mit Sicherheit den Schluss ziehen zu dürfen, dass der freien Base die aus dem Platindoppelsalz sich ableitende Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ zukommt.

Immerhin bieten die ermittelten Daten im Verein mit den beobachteten Reaktionen einen Anhalt für die Verschiedenheit von Chelerythrin und Sanguinarin.

Von der Formel des Chelidonins würde sich die von Schiel ermittelte, und von mir durch die Analyse des Platindoppelsalzes bestätigte, Formel des Chelerythrins nur durch einen Mindergehalt an CH_2O unterscheiden:

Chelidonin: $C_{20}H_{19}NO_5$

Chelerythrin: $C_{19}H_{17}NO_4$

Ob indessen diese Differenz durch den Mehrgehalt einer CH_3- und einer OH-Gruppe in der Molekel des Chelidonins bedingt, und das Chelidonin daher als Methoxychelerythrin aufzufassen ist, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Sanguinarin.

Wie ich schon erwähnt, wurde das Sanguinarin im Jahre 1828 von Dana[1] in der Wurzel von Sanguinaria canadensis entdeckt, doch rühren genauere Angaben erst von Schiel[2] und später solche von Naschold[3] her.

Schiel, dessen Analysen des Sanguinarins annähernd mit den von ihm vom Chelerythrin ausgeführten stimmen, giebt auf Grund dieser Bestimmungen beiden Alkaloiden dieselbe Formel: $C_{38}H_{35}NO_8$, für welche Limpricht dann

1) Magazin f. Pharm. 1828. 23. 125.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 293.
3) Journal f. pract. Chem. 106. 385. Ztschr. f. Chem. 1870. 119.

die schon oben mehrfach genannte Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ vorschlägt, welche sich fast allgemein Eingang in die chemische Litteratur verschafft hat.

Naschold, welcher das Sanguinarin einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, stellt als Ausdruck für die Zusammensetzung desselben die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ auf, welche sich, jedoch nur vereinzelt, in chemischen Werken findet.[1])

Das Ausgangsmaterial für die nachfolgenden Untersuchungen bildet das käufliche Sanguinarin, welches ich von den Firmen Merck in Darmstadt und H. Trommsdorff in Erfurt bezogen hatte.

Diese käuflichen Präparate sind jedoch nicht absolut rein, sondern besitzen wesentlich andere Eigenschaften, als sie dem reinen Sanguinarin zukommen.

Es zeigt sich das in erster Linie im Wassergehalt und beim Schmelzpunkt.

Die in sämmtlichen diesbezüglichen Schriften sich findende Angabe, dass das Sanguinarin bei 65° harzartig erweiche, trifft nur für das nicht völlig reine Präparat zu, was auch Naschold schon in seiner Arbeit über Sanguinarin angiebt.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren der käuflichen Präparate aus absolutem Alkohol erhielt ich sie noch nicht in gewünschter Reinheit, sondern ich musste schliesslich den auch von Naschold befolgten Weg einschlagen, nämlich die Base aus ihrer ätherischen Lösung durch Salzsäuregas als Hydrochlorat zu fällen, und aus dem orangerothen, salzsauren Sanguinarin dann das freie Alkaloid durch Ammoniak wieder abzuscheiden.

Dies Verfahren ist mehrmals zu wiederholen, bis das Sanguinarin durch Ammoniak aus der Lösung seines salzsauren Salzes rein weiss ausgefällt wird. Die salzsaure Lösung der käuflichen Präparate wird durch Ammoniak grau bis graubraun gefällt.)

So gereinigt, und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, zeigte das Sanguinarin nicht die Erscheinung, bei 65°

1) Beilstein. Lehrb. d. org. Chem.

harzartig zu erweichen, sondern es schmolz erst bei 160 bis 161° (uncorr.)[1]), ebenso erwies es sich als wasserfrei, da es bei 100—105° nicht an Gewicht abnahm, während die käuflichen Präparate durchschnittlich 1,35% Wasser enthielten.

Das Sanguinarin stellt getrocknet ein weisses, bei 100° schwach graues Pulver dar, welches sich in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löst; auch diese Lösungen fluoresziren blau, ähnlich denen des Chelerythrins, und färben sich mit Säuren roth.

Die Salze des Sanguinarins sind in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich dagegen (mit Ausnahme des essigsauren Salzes) in Aether. Aus absolutem Alkohol krystallisirt das Alkaloid in kleinen, warzig zusammengesetzten Krystallnädelchen, aus ätherischer Lösung hinterbleibt es beim Verdunsten des Lösungsmittels als terpenthinartige, klebrige Masse.

Nach Naschold erhält man auch aus der ätherischen Lösung Krystalle, wenn das Verdunsten des Aethers sich sehr langsam vollzieht, oft erst nach wochenlangem Stehen der Flüssigkeit.

Aus den Lösungen seiner Salze wird das Sanguinarin durch Alkalien und Ammoniak weiss, käsig, durch kohlensaure Alkalien dunkelorangefarben gefällt.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Sanguinarins wird durch Quecksilberchlorid, Zinnchlorid, Zinkchlorid, Ferricyankalium orangegelb bis orangeroth gefällt.

Das Erdmannsche Reagenz färbt das Sanguinarin zuerst gelb, welche Färbung schnell in grün übergeht und dann ziemlich lange anhält, schliesslich macht diese wieder einer Gelbfärbung Platz.

Besonders charakteristisch aber ist das Verhalten des Sanguinarins gegen das Froehde'sche Reagenz:

Die zuerst auftretende Farbe ist schön violett, dann wird dieselbe schmutzig violett, schnell in blau übergehend, dann mehr grünblau, zuletzt vom Rande aus gelb werdend.

---

1) Nach Naschold 160°—165°.

Auch das Sanguinarin wirkt giftig.[1]) Theils zur Vervollständigung, theils zur Vergleichung mit den Reaktionen, welche Naschold schon angestellt, um das Sanguinarin auf seine Empfindlichkeit gewissen, allgemeinen Alkaloidreagentien gegenüber zu prüfen, stellte ich folgende Versuche an, wobei das Sanguinarin mittelst Salzsäure in Lösung gebracht wurde.

Lösung 1 : 1000.

1. Wismuthjodidjodkalium	braunrothe Fällung.
2. Phosphomolybdänsäure	weisse Fällung.
3. Kaliumkadmiumjodid	weisse Fällung.
4. Jodjodkalium	gelbe Fällung.
5. Gerbsäure	zuerst keine Reaktion, erst nach längerer Zeit Trübung.
6. Quecksilberjodidjodkalium	starke, gelbweisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	weisse Fällung.

Lösung 1 : 10000.

1. Wismuthjodidjodkalium	starke, gelbrothe Trübung.
2. Phosphomolybdänsäure	schwache, weisse Trübung.
3. Kaliumkadmiumjodid	weisse Trübung.
4. Jodjodkalium	starkgelbe Trübung.
5. Gerbsäure	keine Reaktion.
6. Quecksilberjodidjodkalium	schwache, weisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	schwache, weisse Trübung.

Lösung 1 : 100000.

1. Wismuthjodidjodkalium	gelbe Trübung.
2. Phosphomolybdänsäure	keine Reaktion.
3. Kaliumkadmiumjodid	kaum wahrnehmb. Trübung.
4. Jodjodkalium	schwache, gelbe Trübung.
5. Gerbsäure	
6. Quecksilberjodidjodkalium	kaum wahrnehmb. Trübung.
7. Phosphowolframsäure	zuerst keine Reaktion, erst nach einiger Zeit schwache Trübung.

1) Vgl. Husemann u. Hilger. Die Pflanzenstoffe. II. (1882) 785.

Das aus absolutem Alkohol zweimal umkrystallisirte, käufliche Sanguinarin, welches ich zuerst für rein hielt, unterwarf ich lufttrocken (es schmolz bei 65° harzartig zusammen) der Analyse, und erhielt dabei folgende Werthe:

I. 0,2344 Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5813 CO_2 = 67,76% C, und 0,1311 H_2O = 6,21% H.
II. 0,2310 derselben Substanz lieferten 0,569 CO_2 = 67,17% C, und 0,1328 H_2O = 6,33% H.
III. 0,1471 Substanz gaben
0,3656 CO_2 = 67,77% C, und
0,0802 H_2O = 6,05% H.
IV. 0,816 derselben Substanz gaben nach der Methode von Will und Varrrentrapp 0,3037 Platin = 0,0437 Stickstoff = 5,35% N.

Die lufttrockene Substanz verlor aber bei 100° getrocknet durchschnittlich 3,64% Wasser, und würde sich aus obigen Daten der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Gehalt für das bei 100° getrocknete Präparat berechnen:

I. 70,18% C und 6,03% H.
II. 69,71% C und 6,20% H.
III. 70,33% C und 5,86% H.
IV. 5,53% N.

Schiel fand für das bei 100—105° getrocknete Sanguinarin:

	I.	II.	III.	IV.
C.	70,03%	70,02%	69,82%	—
H.	5,27%	5,14%	5,08%	—
N.	—	—	—	5,23%.

und berechnet daraus die Formel $C_{38}H_{16}NO_8$ [1]), welche verlangt:

C. 70,80%.
H. 4,97%.
N. 4,35%.

Wie man sieht stimmen die von Schiel gefundenen Werthe, besonders was den Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt anlangt, mit den von mir gefundenen ganz gut überein, und dürfte sich hieraus sicher ergeben, dass Schiel seiner Zeit mit nicht ganz reinem Material operirte; denn

1) Vgl. Chelerythrin.

das in der vorhin angegebenen Weise durch Fällen der aetherischen Lösung mittelst Salzsäuregas, und Behandeln des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhaltene Produkt, enthielt kein Wasser, und schmolz erst bei 160—161° (vergl. oben), und hier ergab die Elementaranalyse folgende prozentische Zusammensetzung für Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff:

I. 0,2887 Substanz lieferten beim Verbrennen mit Kupferoxyd, und vorgelegter reduzirter Kupferspirale 0,723 CO_2 = 68,29% C, und 0,1351 H_2O = 5,19% H.

II. 0,2113 der Base gaben in gleicher Weise
0,5329 CO_2 = 68,78% C, und
0,1004 H_2O = 5,27% H.

III. 0,2547 Substanz lieferten ebenso
0,6407 CO_2 = 68,60% C. und
0,1201 H_2O = 5,24% H.

IV. 0,1988 der Substanz gaben:
0,5002 CO_2 = 68,62% C, und
0,0930 H_2O = 5,19% H.

V. 0,5361 der Substanz lieferten nach der Dumas-Zulkowsky'schen Stickstoffbestimmungsmethode 22,42 ccm feuchten Stickstoff; bei einem Barometerstande von 753 mm, und einer Temperatur von 20,2° C.; es entspricht dies einer Menge von 0,02537 g Stickstoff = 4,73% N.

Diese Werthe stimmen sehr gut mit den von Naschold gefundenen, und von demselben auf die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ berechneten überein.

Naschold.

	I.	II.	III.	IV.
C.	68,81%	68,97%	68,80%	—
H.	5,28%	—	—	—
N.	—	—	—	4,78%.

Verfasser.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	68,29%	68,78%	68,60%	68,62%	—
H.	5,19%	5,27%	5,24%	5,19%	—
N.	—	—	—	—	4,73%.

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO_4$.

C.	68,68%
H.	5,05%
N.	4,71%.

Die Stickstoffbestimmung nach Will und Varrentrapp ist beim Sanguinarin und seinen Salzen nicht anwendbar, worauf schon Naschold aufmerksam machte.

Ich fand bei den Bestimmungen des Stickstoffes nach Will und Varrentrapp, ebenso wie Naschold, stets über ein Prozent der berechneten Menge zu wenig.

Man ist hier also genöthigt, die volumetrische Bestimmung auszuführen.

Auch dieser Umstand dürfte für meine oben geäusserte Ansicht sprechen, dass nämlich das von Schiel untersuchte Sanguinarin nicht rein, sondern stark mit anderen Materialien verunreinigt war, da sowohl Schiel als auch ich bei dem nicht in der mehrmals erwähnten Weise gereinigten Alkaloide einen bedeutend höheren Prozentsatz an Stickstoff fanden, als berechnet.

Schiel beschränkte sich bei seinen Analysen auf die der freien Base, und auf eine Bestimmung des Platingehaltes ihres Platindoppelsalzes; Naschold unterwarf ausser der freien Base das salzsaure Salz derselben der Analyse, bestimmte den Platingehalt des Platinchloriddoppelsalzes und des Platincyanürdoppelsalzes, und fand, dass sowohl dies letztere, als auch das Goldchloriddoppelsalz sich nicht zur Bestimmung des Molekulargewichtes eignen, eine Beobachtung, welche ich in Bezug auf das Golddoppelsalz ebenfalls machte.

Ueberhaupt decken sich meine Beobachtungen in Betreff des Sanguinarins ziemlich vollständig mit denen Nascholds, abgesehen von einigen wenigen Unterschieden, die ich zu verzeichnen Gelegenheit fand.

Ausser der freien Base habe ich das salzsaure, das salpetersaure, das schwefelsaure Salz, und das Platindoppelsalz einer Untersuchung unterzogen.

Salzsaures Sanguinarin

$C_{17}H_{15}NO_4 . HCl + H_2O$.

Diese Verbindung wird in der oben erörterten Weise durch Fällen der aetherischen Sanguinarin-Lösung mit trockenem Salzsäuregas als orangerother, flockiger Niederschlag erhalten. Bei geringem Wasser oder Alkoholgehalt des Aethers setzt sich der Niederschlag harzartig an die Gefässwandungen fest, wird aber nach dem Trocknen spröde und zerreiblich.

Nach Naschold kommt dem salzsauren Salz die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$. $HCl + H_2O$ zu, die auch mit den von mir gefundenen Analysenwerthen übereinstimmt; ich beschränkte die Untersuchung auf eine Wasser- und eine Chlorbestimmung.

0,4112 des lufttrockenen Salzes nahmen bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet um 0,0213 ab, was einem Verlust von 5,15% Wasser entspricht.

Dieselben 0,4112 Substanz gaben, in gewöhnlicher Weise mit Silbernitrat in salpetersaurer Lösung gefällt, 0,1649 AgCl = 0,0419 HCl = 10,18% HCl,

gefunden:

H_2O	5,15%
HCl	10,18%.

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO_4$. $HCl + H_2O$.

H_2O	5,12%
HCl	10,38%.

Schwefelsaures Sanguinarin $(C_{17}H_{15}NO_4)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Von dieser Verbindung untersuchte ich nur ein käufliches Präparat, welches mir zur Verfügung stand.

Dasselbe besass das Aussehen des salzsauren Salzes und des noch näher zu erwähnenden salpetersauren Salzes die ich beide aus der ätherischen Sanguinarinlösung durch Fällen mittelst der betreffenden Säuren erhalten.

Das käufliche schwefelsaure Salz[1]) ist wahrscheinlich in gleicher Weise gewonnen, und vielleicht über Schwefelsäure getrocknet worden.[2])

0,3339 dieses Präparates verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,021 H_2O = 6,25%, und gaben 1,1014 $BaSO_4$ = 0,0426 H_2SO_4 = 12,75%.

Gefunden:

H_2O	6,25%
H_2SO_4	12,75%.

Berechnet auf $(C_{17}H_{15}NO_4)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

H_2O	7,23%
H_2SO_4	13,13%.

---

1) v. E Merck in Darmstadt.

2) wovon der niedrige Wassergehalt herrühren könnte.

Stimmen die gefundenen Prozentzahlen auch mit den berechneten nicht allzugut überein, so dürften sie sich mit der aufgestellten Formel doch immerhin noch vereinbaren lassen.

Salpetersaures Sanguinarin.

$C_{17}H_{15}NO_4$. HNO_3.

Bei der Darstellung des salpetersauren Sanguinarins erhielt ich zwei dem Aussehen nach verschiedene Produkte, je nach der Art ihrer Darstellung.

Beim Ansäuern der heissgesättigten alkoholischen Sanguinarin-Lösung mit verdünnter Salpetersäure schied sich das Nitrat in kleinen, hellgelben Warzen aus, die sich unter der Loupe als aus kleinen, glänzenden Blättchen bestehend erwiesen.

Dieselben verloren bei 100° getrocknet nur Spuren von Wasser, und zeigten sich bei der Elementaranalyse in Betreff des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes wie folgt zusammengesetzt:

I. 0,0936 der Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale,
0,1932 CO_2 = 56,29% C, und
0,0448 H_2O = 5,31% H.

II. 0,119 des Nitrates gaben in gleicher Weise
0,2479 CO_2 = 56,81% C, und
0,0568 H_2O = 5,30% H.

III. 0,208 Substanz lieferten bei der Verbrennung
0,4287 CO_2 = 56,21% C, und
0,0981 H_2O = 5,24% H.

Der Kohlenstoffgehalt stimmt, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, recht gut mit der aufgestellten Formel überein, den höheren Wasserstoffgehalt weiss ich mir allerdings nicht recht zu erklären.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C.	56,29%	56,81%	56,21%
H.	5,31%	5,30%	5,24%.

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO_4$. HNO_3.

C: 56,66%
H. 4,44%.

Etwas anders wie das oben beschriebene Salz sieht das aus der aetherischen Lösung des Sanguinarins mit

Salpetersäure gefällte aus. Es gleicht in seinem Aeusseren mehr dem schwefelsauren und salzsauren Salze, besitzt also eine lichtorangerothe Farbe.

Auch diese Verbindung zeigte sich wasserfrei, da dieselbe bei 100° getrocknet nicht an Gewicht abnahm, und hier ergab die Analyse folgende Daten:

I. 0,2751 der Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reduzirter Kupferspirale:
0,5687 CO_2 = 56,37% C, und
0,1141 H_2O = 4,60% H.

II. 0,1986 Substanz gaben in gleicher Weise
0,4121 CO_2 = 56,59% C, und
0,0824 H_2O = 4,61% H.

Werthe, welche mit der aufgestellten Formel gut vereinbar sind

Gefunden:	I.	II.
C.	56,37%	56,59%
H.	4,60%	4,61%

Berechnet für: $C_{17}H_{15}NO_4 . HNO_3$.

C.	56,66%
H.	4,44%.

Ausser diesen beiden Nitraten war ich im Besitze eines käuflichen Präparates, welches von prächtiger, zinnoberrother Farbe, und wahrscheinlich durch Fällen der ätherischen Sanguinarinlösung mit starker Salpetersäure gewonnen war.

Diese käufliche Substanz erwies sich ganz anders zusammengesetzt, als ich bei obigen Präparaten fand.

Das käufliche Sanguinarinnitrat verlor beim Trocknen bei 100° nur wenig an Gewicht, büsste aber bei dieser Temperatur seine schöne Farbe ein, und wurde mehr braun.

Bei der mit Kupferoxyd bewirkten Verbrennung gaben:

I. 0,269 der Substanz 0,5774 CO_2 % 58,54% C, und
0,110 H_2O = 4,54% H, und

II. 0,3167 der Substanz 0,6819 CO_2 = 58,72% C, und
0,1317 H_2O = 4,62% H.

Bringt man hierbei noch in Anrechnung 0,3% unverbrennliche Substanz, welche als zartes Aschenskelett im Schiffchen zurückblieb, so berechnet sich der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt auf:

	I.	II.
C.	58,71%	58,89%
H.	4,55%	4,63%.

Ich glaubte hier zuerst ein um ein Molekül Wasser ärmeres Salz vor mir zu haben, vielleicht entstanden durch die Einwirkung ganz starker Säure, doch stimmen die gefundenen Zahlen mit den berechneten nicht überein.

Gefunden:

	I.	II.
C.	58,71%	58,89%
H.	4,55%	4,63%.

Berechnet für: $C_{17}H_{13}NO_3 . HNO_3$.

C.	59,64%
H.	4,09%.

Recht gut dagegen würde der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff für die ältere Schiel-Limpricht'sche Formel $C_{19}H_{17}NO_4$ passen.

Gefunden:

	I.	II.
C.	58,71%	58,89%
H.	4,55%	4,63%.

Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_4 . HNO_3$.

C.	59,06%
H.	4,66%.

Ob hier in der That eine um ein Molekül Wasser ärmere Verbindung vorliegt, oder ob die Verschiedenheit in Farbe und Zusammensetzung des käuflichen Nitrates auf Rechnung von irgendwelchen Beimengungen, welche dieses Präparat noch nicht als ein chemisches Individuum erscheinen lassen, zu setzen ist, das muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Sanguinarin Platinchlorid

$(C_{17}H_{15}NO_4HCl)_2 Pt Cl_4 + 2H_2O$. (Pt = 194,5).

Zur Bestimmung der Molekulargrösse des Sanguinarins verwendete ich das Platindoppelsalz, welches als ein lichtorangerother, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag durch Fällen der Lösung des salzsauren Sanguinarins mit übeschüssigem Platinchlorid erhalten wurde.

Vom Chelerythrin-Platinchlorid unterscheidet sich dieses Doppelsalz nach meinen Beobachtungen schon durch

seine Färbung; die entsprechende Chelerythrin-Verbindung sieht hellorangeroth, das Sanguinarin-Platinchlorid dagegen, wie oben bemerkt, gelb aus.

I. 0,2246 des lufttrocknen Doppelsalzes verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0082 an Gewicht, was 3,65% Wasser entspricht.

II. 0,4083 der lufttrocknen Substanz verloren, in gleicher Weise behandelt, 0,015 an Gewicht, was 3,67% H_2O entspricht.

Gefunden:

	I.	II.
H_2O	3,65%	3,67%.

Berechnet für: $(C_{17}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$: H_2O 3,45%.

Nach Naschold enthält das im Vacuum getrocknete Platindoppelsalz nur $^1/_2$ Molekül Wasser, und kommt ihm die Formel $2(C_{17}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4 + H_2O$ zu.

Die Elementaranalyse, durch Verbrennen der Substanz mit Bleichromat und vorgelegter reduzirter Kupferspirale ausgeführt, lieferte mir folgende Daten:

I. 0,2013 des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben 0,2982 CO_2 = 40,40% C, und 0,0607 H_2O = 3,35% H. im Schiffchen hinterblieben 0,0391 Platin = 19,42% Pt.

II. von 0,3112 Substanz erhielt ich
0,4613 CO_2 = 40,42% C, und
0,0953 H_2O = 3,40% H.

III. 0,2655 der Substanz hinterliessen beim Glühen im Tiegel bis zum constanten Gewicht 0,0513 Platin = 19,32% Pt.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C.	40,40%	40,42%	—
H.	3,35%	3,40%	—
Pt.	19,42%	—	19,32%.

Berechnet für: $(C_{17}H_{15}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

C.	40,65%
H.	3,18%
Pt.	19,37%.

Für die ältere, Limpricht'sche Formel, welche sowohl für Chelerythrin als auch für Sanguinarin gelten soll, müsste sich der Kohlenstoff- Wasserstoff- und Platin-Gehalt aber ganz anders berechnen, wie ich oben gezeigt habe, nämlich:

Berechnet auf: $(C_{19}H_{17}NO_4 \cdot HCl)_2PtCl_4$.

C.	43,20%
H.	3,41%
Pt.	18,42%.

Ueberblicken wir die in Bezug auf das Chelerythrin und das Sanguinarin gemachten Analysen und Reaktionen vorliegender Arbeit, so scheint nach meinen Beobachtungen die bisher für Chelerythrin und Sanguinarin behauptete Identität mehr als zweifelhaft zu sein, was übrigens auch von anderer Seite wohl schon vermuthet wurde.[1])

Es spricht gegen die Identität nicht nur die von mir beobachtete Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Platindoppelsalze, sondern auch das abweichende Verhalten beider Alkaloide gegen Reagentien. Auch dürfte die physiologische Wirkung dieser Pflanzenbasen bei der Beurtheilung ihrer Identität von Wichtigkeit sein, und zwar ist diese physiologische Wirkung eine wenn auch ähnliche, so doch immerhin nicht gleiche.[2])

In einem gewissen Zusammenhang mögen diese Alkaloide vielleicht stehen, wie man aus ihrer Abstammung von botanisch nahe verwandten Pflanzen, aus ihrer ähnlichen physiologischen Wirkung, und aus der überaus charakteristischen Färbung ihrer Salze schliessen könnte.

Auch scheint mir hier nochmals erwähnenswerth, dass das käufliche Nitrat des Sanguinarins in seiner Zusammensetzung mit der alten, gebräuchlichen Formel: $C_{19}H_{17}NO_4$ in Einklang steht, ebenso wie die von mir für das Chelerythrin-Platinchlorid gefundenen Werthe.

Einwirkung von Jodaethyl auf Sanguinarin.

Bei der Einwirkung von Jodaethyl auf Sanguinarin (in starkwandigen, zugeschmolzenen Glasröhren bei ungefähr 130°) entsteht ein Körper, der sich, ebenso wie das Sanguinarin selbst und seine Salze, durch schlechte Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Ich stand deshalb auch von dem Versuche, mit Silberoxyd die freie Ammoniumbase abzuscheiden, zurück, und hoffte durch Umsetzung der Jodaethylverbindung mit Chlor-

1) Pharm. Jahresb. 1869, 100.

2) Vergl. Husemann und Hilger. Die Pflanzenstoffe. II. 785 Schroff. Med. Jahrb. 1870. H. 4. 120.

silber ein besser krystallisirendes, zur Analyse geeigneteres Produkt zu gewinnen.

Aber auch hier konnte ich nur ein pulverig-körniges, wenig zu näherer Untersuchung geeignet scheinendes Reaktionsprodukt erhalten.

Ich beschränkte mich deshalb darauf, diese letztere Verbindung in das Platindoppelsalz überzuführen, und dieselbe auf diese Weise zu charakterisiren.

Der gefundene Platingehalt dieses Doppelsalzes spricht ebenfalls für die Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ für das Sanguinarin, und würde dieses Doppelsalz als Sanguinarinaethyl-Platinchlorid anzusprechen sein.

Von dem bei 100° getrockneten Platindoppelsalz hinterliessen 0,2176 beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0395 Platin = 18,15% Pt.

Gefunden: Pt. 18,15%.

Berechnet für: $(C_{17}H_{15}NO_4 \cdot C_2H_5Cl)_2 Pt Cl_4$. Pt. 18,35%.

Am Schlusse dieser Arbeit möchte ich die hauptsächlichsten Resultate derselben dahin zusammenfassen:

Das Chelidonin ist eine tertiäre Base, der keine der bisher gebräuchlichen Formeln zukommt, sondern, wie aus den zahlreichen Analysen der freien Base, des salzsauren, des salpetersauren, des schwefelsauren Salzes, und des Platin- und Golddoppelsalzes hervorgeht, die Formel: $C_{20}H_{19}NO_5 + H_2O$.

Die bisher für Chelerythrin und Sanguinarin angenommene Identität ist durchaus nicht sicher bewiesen, vielmehr scheinen beide Alkaloide nach meinen Beobachtungen keinen Anspruch auf Identität machen zu können.

Dem Sanguinarin kommt, wie aus den Analysen der reien Base, des salzsa uren, des salpetersauren, des schwefelsauren Salzes, sowie denen des Platindoppelsalzes hervorgeht, die schon von Naschold aufgestellte Formel $C_{17}H_{15}NO_4$ zu, und nicht die bis jetzt sich noch in fast allen Werken findende: $C_{19}H_{17}NO_4$.

Marburg, Laboratorium des Pharm. Chem. Institut
im Oktober 1886.

Herrn Professor Dr. E. Schmidt, meinem verehrten Lehrer, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für das Interesse, welches er stets meinen Arbeiten entgegengebracht.

Der Verfasser.